

WEST

[Help](#)[Logout](#)[Interrupt](#)[Main Menu](#) | [Search Form](#) | [Posting Counts](#) | [Show S Numbers](#) | [Edit S Numbers](#) | [Preferences](#) | [Cases](#)**Search Results -**

Terms	Documents
L4 and (epoxy and (nylon or polyamide))[ab,clm,ti]	50

US Patents Full-Text Database
US Pre-Grant Publication Full-Text Database
JPO Abstracts Database
EPO Abstracts Database

Derwent World Patents Index

IBM Technical Disclosure Bulletins

Database:**Search:**
Search History**DATE: Monday, June 02, 2003** [Printable Copy](#) [Create Case](#)**Set Name Query**
side by side**Hit Count Set Name**
result set*DB=DWPI; PLUR=YES; OP=ADJ*

<u>L5</u>	L4 and (epoxy and (nylon or polyamide))[ab,clm,ti]	50	<u>L5</u>
<u>L4</u>	L2 and (metal\$3)[ab,clm,ti]	52	<u>L4</u>
<u>L3</u>	L2 and (metal with tub\$3)	1	<u>L3</u>
<u>L2</u>	L1 and (particle with (nylon or polyamide))	136	<u>L2</u>
<u>L1</u>	epox\$3 and (coating or paint)	33257	<u>L1</u>

END OF SEARCH HISTORY

WEST[Help](#)[Logout](#)[Interrupt](#)[Main Menu](#) | [Search Form](#) | [Posting Counts](#) | [Show S Numbers](#) | [Edit S Numbers](#) | [Preferences](#) | [Cases](#)**Search Results -**

Terms	Documents
L3 and (polyamide or nylon)[ab,clm,ti]	16

US Patents Full-Text Database
 US Pre-Grant Publication Full-Text Database
 JPO Abstracts Database
 EPO Abstracts Database
 Derwent World Patents Index
 IBM Technical Disclosure Bulletins

Database:**Search:**

L4

Search History**DATE: Monday, June 02, 2003** [Printable Copy](#) [Create Case](#)**Set Name Query**
side by side**Hit Count Set Name**
result set*DB=USPT,PGPB,JPAB,EPAB,DWPI,TDBD; PLUR=YES; OP=ADJ*

<u>L4</u>	L3 and (polyamide or nylon)[ab,clm,ti]	16	<u>L4</u>
<u>L3</u>	L2 and (epoxy and metal)[ab,clm,ti]	22	<u>L3</u>
<u>L2</u>	L1 and metal\$3 and tub\$3	150	<u>L2</u>
<u>L1</u>	epoxy and paint and (particle with (nylon or polyamide))	642	<u>L1</u>

END OF SEARCH HISTORY

WEST[Help](#)[Logout](#)[Interrupt](#)[Main Menu](#) | [Search Form](#) | [Posting Counts](#) | [Show S Numbers](#) | [Edit S Numbers](#) | [Preferences](#) | [Cases](#)**Search Results -**

Terms	Documents
L1 and (metal near inner\$4)	12

US Patents Full-Text Database
US Pre-Grant Publication Full-Text Database
JPO Abstracts Database
EPO Abstracts Database
Derwent World Patents Index
IBM Technical Disclosure Bulletins

Database: IBM Technical Disclosure Bulletins**Search:**

Search History**DATE: Monday, June 02, 2003** [Printable Copy](#) [Create Case](#)**Set Name** Query
side by side**Hit Count** Set Name
result set*DB=USPT,PGPB,JPAB,EPAB,DWPI,TDBD; PLUR=YES; OP=ADJ*

<u>L3</u>	L1 and (metal near inner\$4)	12	<u>L3</u>
<u>L2</u>	L1 and (outer\$4 near (nylon or polyamide))	1	<u>L2</u>
<u>L1</u>	metal tub\$3 and epoxy and (nylon or polyamide)	554	<u>L1</u>

END OF SEARCH HISTORY

WEST

Freeform Search

Database:

US Patents Full-Text Database
 US Pre-Grant Publication Full-Text Database
 JPO Abstracts Database
 EPO Abstracts Database
 Derwent World Patents Index
 IBM Technical Disclosure Bulletins

Term:

L1 and (crust near (nylon or polyamide))

Display: 10 **Documents in Display Format:** - **Starting with Number:** 1

Generate: Hit List Hit Count Side by Side Image

[Main Menu](#) | [Show S Numbers](#) | [Edit S Numbers](#) | [Preferences](#) | [Cases](#)

Search History

DATE: Monday, June 02, 2003 [Printable Copy](#) [Create Case](#)

<u>Set Name</u>	<u>Query</u>	<u>Hit Count</u>	<u>Set Name</u>
side by side			result set
DB=USPT,PGPB,JPAB,EPAB,DWPI,TDBD; PLUR=YES; OP=ADJ			
<u>L4</u>	L1 and (crust near (nylon or polyamide))	0	<u>L4</u>
<u>L3</u>	L1 and (metal near inner\$4)	12	<u>L3</u>
<u>L2</u>	L1 and (outer\$4 near (nylon or polyamide))	1	<u>L2</u>
<u>L1</u>	metal tub\$3 and epoxy and (nylon or polyamide)	554	<u>L1</u>

END OF SEARCH HISTORY

WEST[Help](#)[Logout](#)[Interrupt](#)[Main Menu](#) | [Search Form](#) | [Posting Counts](#) | [Show S Numbers](#) | [Edit S Numbers](#) | [Preferences](#) | [Cases](#)**Search Results -**

Terms	Documents
L2 and (metal with tub\$3)	1

Database:

US Patents Full-Text Database
US Pre-Grant Publication Full-Text Database
JPO Abstracts Database
EPO Abstracts Database
Derwent World Patents Index
IBM Technical Disclosure Bulletins

Search:

L3

[Refine Search](#)

[Recall Text](#)  [Clear](#)

Search History**DATE:** Monday, June 02, 2003 [Printable Copy](#) [Create Case](#)**Set Name Query**
side by side**Hit Count Set Name**
result set*DB=DWPI; PLUR=YES; OP=ADJ*

<u>L3</u>	L2 and (metal with tub\$3)	1	<u>L3</u>
<u>L2</u>	L1 and (particle with (nylon or polyamide))	136	<u>L2</u>
<u>L1</u>	epox\$3 and (coating or paint)	33257	<u>L1</u>

END OF SEARCH HISTORY

WEST

 [Generate Collection](#) [Print](#)

L5: Entry 10 of 50

File: DWPI

Nov 29, 1994

DERWENT-ACC-NO: 1995-049045

DERWENT-WEEK: 199507

COPYRIGHT 2003 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Coating compsn. having oxygen scavenging property - contains transition metal cpds. and polyamide resin powder or unsatd. fatty acid cpds., esp. for metal surfaces

PRIORITY-DATA: 1993JP-0117022 (May 19, 1993)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
JP 06329958 A	November 29, 1994		004	C09D005/08

INT-CL (IPC): C09D 5/08; C09D 7/12; C09D 163/00; C09D 177/00

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 06329958A

BASIC-ABSTRACT:

Coating compsn. comprises film forming component (pref. an epoxy resin) contg. a) transition metal cpds. and b) polyamide resin powder (pref. having a back bone structure of formula (I), and pref. having at most 10 microns average particle dia.) or unsatd. fatty acid cpds.

USE/ADVANTAGE - Compsn. is suitable for coating on metal surfaces, to provide an effective barrier against oxygen, and thus shows excellent corrosion resistance.

In an example, oxygen scavenging component is prep'd. by mixing cobalt stearate at 200 ppm cobalt content and extruding at 260-270 deg.C, pelletising and grinding to at most 75 microns particle diameter. Example compsn. consists of 100 pts.wt. epoxy resin (''Epicote 828'' RTM), 30 pts.wt. oxygen scavenging component, 27 pts.wt. curing agent (''Adeka Hardner EHX-275'' RTM), and 100 pts.wt. mixed solvent.

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-329958

(43)公開日 平成6年(1994)11月29日

(51)Int.Cl.⁵

C 0 9 D 5/08

5/00

7/12

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

PQE

PSD

PSK

PSL

PSM

審査請求 未請求 請求項の数 6 OL (全 4 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号

特願平5-117022

(22)出願日

平成5年(1993)5月19日

(71)出願人 000004466

三菱瓦斯化学株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目5番2号

(71)出願人 000003322

大日本塗料株式会社

大阪府大阪市此花区西九条6丁目1番124
号

(72)発明者 木原 秀太

神奈川県平塚市東八幡5丁目6番2号 三
菱瓦斯化学株式会社プラスチックスセンタ
ー内

(74)代理人 弁理士 大谷 保

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 酸素捕捉性を有する塗料

(57)【要約】

【目的】 本発明は、酸素捕捉能に優れた、酸素捕捉性
塗料を提供することを目的とする。

【構成】 途膜形成成分中にポリアミド樹脂粉末と遷移
金属化合物とを含む酸素捕捉性を有する塗料。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 塗膜形成成分中にポリアミド樹脂粉末と遷移金属化合物とを含む酸素捕捉性を有する塗料。

【請求項2】 塗膜形成成分中に不飽和脂肪酸化合物と遷移金属化合物とを含む酸素捕捉性を有する塗料

【請求項3】 ポリアミド樹脂が下記式に示される骨格構造を有する請求項1に記載の酸素捕捉性を有する塗料。

【化1】



【請求項4】 ポリアミド樹脂粉末の平均粒子径が100μm以下である請求項1に記載の酸素捕捉性を有する塗料。

【請求項5】 主たる塗膜形成成分がエポキシ樹脂である請求項1に記載の酸素捕捉性を有する塗料。

【請求項6】 主たる塗膜形成成分がエポキシ樹脂である請求項2に記載の酸素捕捉性を有する塗料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は塗膜が酸素捕捉性能を有することにより酸素バリアー性の大きな塗膜を与える塗料に関するものであり、特に下地金属の酸化を防ぐ防食塗料として有効である。

【0002】

【従来の技術】 金属下地の防食性については、腐食因子として水、酸素、イオン等の塗膜の透過性が重要な因子であることが知られている。これらの中でも塗膜の酸素透過性について多くの研究がなされており、例えば、In d. Eng. Chem., Prod. Res. Dev., 17巻1号(1978年)46頁、および色材協会誌、62巻1号、(1989年)28頁等に酸素透過性についての記載がなされている。これまで酸素バリアー性を向上させるために酸素透過性の小さな樹脂の選択、偏平顔料の使用、厚膜化など酸素を通り難くするという多くの方法が試みられている。例えば、酸素透過性の小さい塩化ビニリデンの水性エマルジョン樹脂を使用した水系防食塗料の使用、他方、アルミニウム粉、マイカ粉等を塗料中に加えて透過性を小さく抑える試みもなされている。また極度に厚膜塗装をして、水分、酸素透過量を小さくする方法もある。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 上記のように、酸素透過性を小さくしようとする種々の手段が実用化され、提案されているが、それぞれ、解決すべき問題を有する。例えば、酸素透過性の小さな樹脂を使用する場合には酸素透過性の小さな樹脂は溶剤に難溶性であったり、水系分散体である等、塗料製造、塗装作業の面で加熱工程が必要であったり、防食塗料として必要な物性が満足できない等の問題点を抱えている。

10

2

【0004】 偏平顔料の使用等は塗料として特殊なものとなり被塗物、塗装下地、塗装条件等が限られる場合が多い。また極度の厚膜化については特殊な塗装方法が必要になるなど塗装条件が制約されることが多い。これらのことから酸素透過性の小さな塗膜を与える塗料は塗料化、塗装に制約が大きく、なおかつ充分な酸素バリアー性を実現する塗膜を得ることは非常に困難であった。本発明は、上記従来技術の課題を解決することのできる酸素捕捉能に優れた、酸素捕捉性を有する塗料を提供するものである。

【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは上記の如き課題を解決すべく酸素捕捉性塗料について鋭意研究した結果、ポリアミド樹脂粉末と遷移金属化合物または不飽和脂肪酸化合物と遷移金属化合物を含む塗料が酸素捕捉性に優れ、防食性に優れていることを見いだし、本発明を完成させた。

【0006】 すなわち、本発明は、塗膜形成成分中にポリアミド樹脂粉末と遷移金属化合物、または不飽和脂肪酸化合物と遷移金属化合物を含む酸素捕捉性を有する塗料に関するものである。

20

【0007】 本発明で用いられる塗膜形成成分としては、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、アクリル樹脂、ウレタン樹脂、塩素化ポリプロピレン樹脂、塩素化ポリエチレン樹脂、塩化ビニル樹脂、他合成樹脂が挙げられるが、これらの中で特に好ましいのは、エポキシ樹脂である。本発明に用いられるポリアミド樹脂粉末としては、ナイロン6、ナイロン6,6、キシリレンジアミンとアジビン酸から合成されるナイロンMXD6等の粉末が挙げられるが、好ましいのは、下記式で示される化合物を構成単位に含むナイロンMXD6の粉末である。

30

【0008】

【化2】



40

【0009】 これらのポリアミド樹脂粉末の好ましい平均粒子径は、100μm以下、好ましくは75μm以下である。平均粒子径が100μmを超えると十分な酸素捕捉性を発揮できない場合がある。本発明に用いられる不飽和脂肪酸化合物としては、オレイン酸、リノール酸、リノレイン酸等を含有するトール油脂肪酸、大豆油脂肪酸、アマニ油脂肪酸、及びひまし油脂肪酸等を挙げることができる。

50

【0010】 本発明のポリアミド樹脂粉末あるいは不飽和脂肪酸化合物の添加量は、乾燥塗膜成分重量に対して0.01~20重量%、好ましくは1~10重量%である。添加量が上記0.01重量%未満であると充分な酸素捕捉性を発揮できず、一方、上記20重量%を超えると耐久性の面で塗料に適さない場合がある。本発明で用

いられる遷移金属化合物としては、コバルト、マンガン、銅、鉄などの遷移金属の酢酸塩、更には、ステアリン酸塩、ナフテン酸塩、キレート化合物などが挙げられる。上記の中でも好ましい遷移金属化合物は、コバルト化合物およびマンガン化合物である。これらの遷移金属化合物は1種もしくは2種以上併用することができ、乾燥塗膜成分重量に対して金属成分として1~10,000 ppmの範囲、好ましくは10~1,000 ppmの範囲で添加されるのが適当である。

【0011】本発明における遷移金属化合物の添加方法は、ポリアミド樹脂粉末あるいは不飽和脂肪酸化合物に予め添加してあってもよく、ポリアミド樹脂粉末あるいは不飽和脂肪酸化合物と別々であっても、また同時にあってもよい。本発明に使用される塗料には必要に応じて着色顔料、体质顔料、防錆顔料、改質樹脂、添加剤、溶剤等を配合することができる。上記の配合で得られた酸素捕捉性を有する塗料を塗装することにより得られる塗膜は、ポリアミド樹脂粉末と遷移金属化合物、または不飽和脂肪酸化合物と遷移金属化合物酸を含まない場合と比較して非常に大きな酸素吸収が見られ、酸素透過率が実質的に0もしくは極めて小さくなる。更には本発明の酸素捕捉性塗料を鉄板の上に塗装したものは防食性において顕著な効果が認められる。

【実施例】以下本発明を実施例により更に詳細に説明する。なお実施例中の「部」、「%」はいずれも重量基準である。

【0012】実施例1

ナイロンMXD6（三菱ガス化学（株）製、相対粘度：2.7）にステアリン酸コバルトをナイロンMXD6の重量に対し、コバルト濃度が200 ppmになるように混合し、260~270°Cの温度で押し出しを行い再ペレット化した。このペレットを窒素気流下にて粒子径75 μm以下に粉碎した。エポキシ樹脂（油化シェルエポキシ製、商品名：エピコート828）100部に酸素捕捉成分として上記粉末を30部加えて混合し、硬化剤（旭電化（株）製、商品名：アデカハードナーEX-275）を27部、混合溶剤を100部加えて均一な溶液（A）を調製した。別途、上記溶液（A）に酸素捕捉成分を加えない溶液（B）を調製した。
*

実施例、比較例番号

酸素吸収速度 (cc/g・日)

酸素透過率 (cc/m²・日)

促進防食性

【0018】表1から明らかなように、塗膜の酸素吸収速度は比較例1のブランクの膜が0.001 cc/g・日であるのに対し、実施例1及び2ではそれぞれ、0.01 cc/g・日及び0.05 cc/g・日と極めて大きく、10倍から50倍の大きな酸素捕捉性を示した。一方、膜の酸素透過率は、比較例1が9.0 cc/m²・日と大きな値であるのに対して、実施例1では4.4^{※50}

*【0013】次に、上記均一な溶液（A）を、水平、平滑に保ったポリエスチルフィルム上に乾燥膜厚が200 μmになるように塗装し、翌日80°Cで1時間乾燥した。その後、該塗膜をポリエスチルフィルムより剥離し酸素が透過しないようにアルミコーティングしたポリエチレン製の二重の袋に入れヒートシールし空気と一緒に閉じ込め23°Cで1週間保存した。1週間経過後、アルミ袋内の酸素濃度及びガス体積を測定することにより1週間保存での酸素の減少体積を求め、膜重量当りの酸素

10 吸収速度を算出した。

【0014】また、上記と同様の方法にて乾燥膜厚150 μmの塗膜を作成し酸素透過率を酸素透過率測定装置（MOCON社製、型式：OX-TRAN2/20）を用いて試料ガスとして乾燥空気を使用して23°C、相対湿度60%で測定した。さらに、上記溶液（A）をそれぞれ、サンドブラスト処理鉄板に乾燥膜厚が150 μmになるようにエアスプレー塗装し、翌日それぞれの試験片に溶液（B）を乾燥膜厚が100 μmに成るようにエアスプレーで塗り重ねた。さらに翌日80°Cで1時間乾燥し、その後試験板の裏面及び端面を塩化ビニル樹脂塗料で塗り込み2週間後防食試験を行った。防食試験は試験面を40°C、裏面を20°Cに保持した恒温水槽に浸漬し24時間後取り出し観察した。評価結果を表1に示す。

【0015】実施例2

上記エポキシ樹脂エピコート828を100部に酸素捕捉成分としてトール油脂肪酸（荒川化学工業（株）製、商品名：エトールFA-XA）を3部加えた後、ナフテン酸コバルト溶液（コバルト濃度6%）を0.02部加えて攪拌し、さらに実施例1の硬化剤を加えた溶液（C）を作成した。実施例1の溶液（A）の代わりに溶液（C）を用いて、実施例1と同様の評価試験を行った。評価結果を表1に示す。

【0016】比較例1

実施例1の溶液（A）の代わりに溶液（B）を用いて、実施例1と同様の評価試験を行った。評価結果を表1に示す。

【0017】

【表1】

実施例1	実施例2	比較例1
0.01	0.05	0.001
4.4	0	9.0
錆無し	錆無し	全面黒錆

※cc/m²・日、実施例2では0cc/m²・日となり、良好な酸素バリア性が得られた。また促進防食性においては浸漬1日後で比較例1では試験面に黒錆がほぼ全面に見られるのに対して実施例1及び実施例2では試験面にまったく錆はなく良好であった。上記の評価結果から、本発明の方法で得られた塗料を塗装することにより塗膜の酸素捕捉性により酸素バリア性が得られ、

5

6

優れた防食性を発揮することができることがわかる。

【0019】

【発明の効果】本発明の塗料を塗装すると、塗膜の酸素

捕捉性により酸素バリヤー性が得られ、優れた防食性を発揮することができる。

フロントページの続き

(51) Int.Cl. ⁵ C 09 D 163/00	識別記号 P J N P K N 177/00	庁内整理番号 F I P L S	技術表示箇所
--	----------------------------------	------------------------	--------

(72)発明者 関 喜位郎
神奈川県平塚市東八幡5丁目6番2号 三
菱瓦斯化学株式会社プラスチックスセンタ
一内
(72)発明者 西村 敏秋
東京都千代田区丸の内二丁目5番2号 三
菱瓦斯化学株式会社内

(72)発明者 朝倉 光彦
大阪市此花区西九条6丁目1番124号 大
日本塗料株式会社内
(72)発明者 松田 充弘
大阪市此花区西九条6丁目1番124号 大
日本塗料株式会社内
(72)発明者 篠原 稔雄
大阪市此花区西九条6丁目1番124号 大
日本塗料株式会社内